

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-214063
 (43)Date of publication of application : 15.08.1995

(51)Int.Cl.

C02F 1/46
 C02F 1/50
 C02F 1/50
 C02F 1/50
 C02F 1/50
 C02F 1/50

(21)Application number : 06-033030

(71)Applicant : PERMELEC ELECTRODE LTD

(22)Date of filing : 05.02.1994

(72)Inventor : SHIMAMUNE TAKAYUKI
NISHIKI YOSHINORI

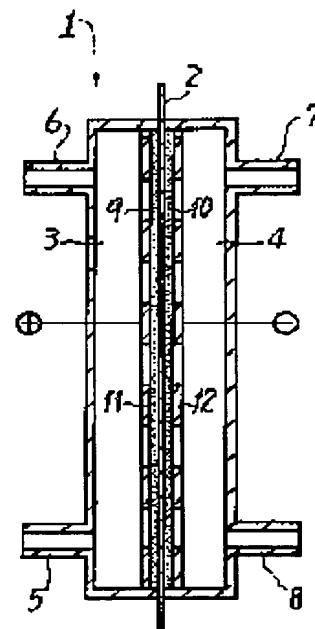
(54) PRODUCTION OF ELECTROLYTIC ACIDIC WATER AND PRODUCTING DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an acidic water excellent in sterilizing performance in low power consumption unit by using an ion exchange membrane as a diaphragm, attaching an anode and a cathode to both sides of the diaphragm respectively and executing electrolysis while supplying an electrolyte containing a chloride ion in a specified concn.

CONSTITUTION: The inside of an electrolytic cell 1 is divided into an anode chamber 3 and a cathode chamber 4 by the diaphragm 2 being a cation exchange membrane. And a sheet-shaped anode substance 9 and cathode substance are attached to both sides of the diaphragm 2 respectively.

Moreover, both electrode substances 9 and 10 are compressed with the anode 11 and the cathode 12 respectively. Then, by executing electrolysis while supplying the electrolyte containing 10–1000ppm chloride ion from a nozzle 5 to the anode chamber 3 side, the acidic water is produced in the anode chamber 3. On the other hand, the electrolysis may be executed while supplying water to the cathode chamber 4. In this way, by adopting a zero gap type electrode structure, the acidic water is produced electrolytically in low power consumption unit. And by increasing hypochlorous acid concn. to lower pH, the electrolytic acidic water excellent in sterilizing performance is produced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3420820

[Date of registration] 18.04.2003

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-214063

(43)公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 02 F	1/46	A 9344-4D Z 9344-4D		
	1/50	5 1 0 Z 5 2 0 A 5 3 1 B		
			審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 6 頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号 特願平6-33030

(22)出願日 平成6年(1994)2月5日

(71)出願人 390014579

ペルメレック電極株式会社
神奈川県藤沢市遠藤2023番15

(72)発明者 島宗 孝之

東京都町田市本町田3006番地30

(72)発明者 錦 善則

神奈川県藤沢市藤沢1丁目1番の23

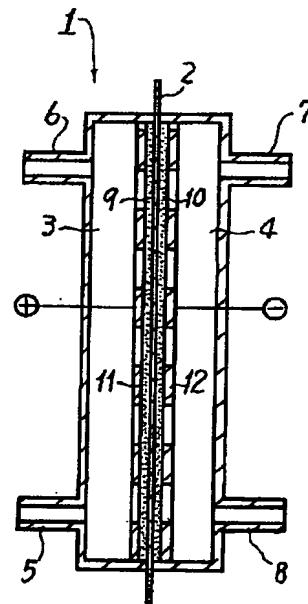
(74)代理人 弁理士 森 浩之

(54)【発明の名称】 電解酸性水製造方法及び製造装置

(57)【要約】

【目的】 従来の電解酸性水の製造法によると、電解液の電気抵抗が大きいため電解電圧が高くなり電極寿命の短縮化を招くという問題点があった。本発明は低電力原単位で殺菌能の高い酸性水を製造できる方法及び装置を提供する。

【構成】 隔膜2の両面に陽極物質9及び陰極物質10を密着させたゼロギャップ又はS P Eタイプの電解槽1の陽極室3に塩素含有化合物を添加した電解液を供給して電解を行う。隔膜と電解物質間の抵抗がほぼ零になるためイオン交換膜が支持電解質として働くので極めて低電力原単位で酸性水を製造できる。更に添加された塩素含有化合物は生成する酸性水中の次亜塩素酸濃度を増加させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン交換膜を隔膜としその両面に陽極及び陰極を密着させ、陽極室側に10~10000 ppmの塩素イオンを含有する電解液を供給しながら電解し陽極室で酸性水を得ることを特徴とする電解酸性水の製造方法。

【請求項2】 陰極室に水を供給しながら電解を行うようにした請求項1に記載の方法。

【請求項3】 その両面に陽極及び陰極を密着させた、電解槽を陽極室と陰極室とに区画するイオン交換膜、前記陽極室側に形成された塩素イオン含有電解液供給ノズル及び電解酸性水取出ノズル、及び陰極室側に形成された陰極液取出ノズルを含んで成ることを特徴とする電解酸性水製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電解により次亜塩素酸等の酸性成分を含む酸性水を製造する方法及び装置に関し、より詳細には高分子固体電解質等のイオン交換膜に電解物質を密着させて成る電極構造体を使用する電解酸性水の製造方法及び装置に関する。

【0002】

【従来技術とその問題点】水の電解により得られる電解酸性水には殺菌効果があり、医療分野、食品工業及び農業分野等での利用が期待されている。前記酸性水は、一般に水道水のような電解質濃度の低い水を、陽極、隔膜及び陰極から成る電解槽に供給し直流電流を印加することにより陽極で電解的に製造される。該酸性水は水電解により生ずる酸素及びオゾンの他に前記水道水に含まれる塩素イオンの酸化により生ずる塩素ガスが含まれ、これらは水と反応して酸化能の高い化学種に変換される。強酸性水と呼ばれる陽極生成水は酸化還元電位(ORP)が1100mV、pHが2.7にも達している。前記電解に使用する水道水等の電解質濃度が低い場合には電解電圧が上昇し生成する酸性水の酸化能も低くなるため、前記水道水等に電解質(食塩や塩化カリ)を添加した後、電解を行うようしている。

【0003】このような酸性水製造用電解装置が市販されているが、該電解装置は基本的には従来のアルカリイオン水製造と同一の手法を用いており、隔膜と該隔膜から離間した陽極及び陰極を使用して電解を行っている。従ってこの電解では前記水道水等の中のカルシウムイオンやマグネシウムイオンがpHの増大により徐々に隔膜や陰極上に水酸化物として析出し、電解不能になることがある。更に前記電解質の添加は一般に1000~3000ppm程度の食塩を添加して行っているが、該添加量でも濃度が不足し電気抵抗が大きいため大電流を流せずかつ槽電圧が高くなりやすい等の問題があり、最終的には電極寿命の短縮化を招いている。

【0004】

【発明の目的】本発明は、高電流密度及び低電力原単位で酸性水を電解製造する方法及び装置を提供することを目的とする。

【0005】

【問題点を解決するための手段】本発明は、イオン交換膜を隔膜としその両面に陽極及び陰極を密着させ、陽極室側に10~10000 ppmの塩素イオンを含有する電解液を供給しながら電解し陽極室で酸性水を得ることを特徴とする電解酸性水の製造方法、及びこの製造方法に使用可能な電解酸性水製造装置である。

【0006】以下本発明を詳細に説明する。本発明では、使用する電解槽の隔膜をイオン交換膜としつつ該イオン交換膜の両面のそれぞれに陽極及び陰極を密着させて位置させることにより、陽極及び陰極と隔膜間の電気抵抗を最小として電力原単位の減少を意図するものである。電解系をこのように構成することにより、従来の隔膜を使用し該隔膜から離間して陽極及び陰極を設置する場合よりは勿論、隔膜を設置せず陽極と陰極を離間して設置して水電解を行う場合よりも電解電圧を低下させることができる。

【0007】前記電力原単位減少のための陽極及び陰極の隔膜への密着は、棒状、板状、パンチングプレート状あるいはエキスバンドメッシュ状等の電極を、フッ素系イオン交換膜等の隔膜表面に加圧状態で密着させるゼロギャップ型あるいは陽極物質と陰極物質を前記隔膜の両面に付着させ電極を構成する高分子固体電解質(SPE)型とすることにより行われる。このように構成することにより電力原単位の減少だけでなく電極あるいは電極物質の消耗も抑制され電極の長寿命化も達成できる。

【0008】本発明で使用する電解液は、純水に塩素含有化合物を溶解して調製した溶液、市水に塩素含有化合物を溶解して調製した溶液あるいは市水をそのまま使用してもよいが、いずれにしてもその塩素イオン濃度が10~10000 ppmとなるようにする。市水は通常10~300 ppmの溶存塩素イオンを含有しているが電解条件によってはこの程度のイオン含有量では十分に合目的な酸性水が得られなかったり、満足できる電解効率が得られないことがあり、又製造される電解酸性水中の後述する次亜塩素酸濃度が不足する場合がある。この場合には食塩や塩化カリウム等の塩素含有化合物を電解液中に溶解して十分な電解効率を得ると共に優れた殺菌効果を有する次亜塩素酸の発生量を増加させることができる。次亜塩素酸生成の電流効率を1~10%程度に維持するため電解液中の塩素イオン濃度を10~1000 ppmとすることが好ましい。本発明の電解反応では電解液が高純度であることは必要とされないため、安価な市水を使用しつつ導電性を高めるために塩素含有化合物を添加することが望ましい。該塩素含有化合物と共にあるいは単独で臭素含有化合物を添加することも可能である。

【0009】塩素イオンを含む電解液を電解装置内に供

給すると、陽極室で次の反応に従って酸素ガス、オゾンガス及び塩素ガスが発生する。



ここで生成した溶存塩素ガスは水との化学平衡反応により次の式に従って次亜塩素酸を生成する。



【0010】このように陽極室で生成する電解酸性水は酸素ガス、オゾンガス、塩素ガス及び次亜塩素酸を含有し、この次亜塩素酸濃度は電解前の塩素イオン量を増減することにより調節できる。又前記酸性水のpHは、

(1)式及び(2)式に従って生成した水素イオンから後述する陰極室へ移行する水素イオンを除いた水素イオン濃度及び共存するナトリウムやカリウム等のカチオンにより決定されるが、前記次亜塩素酸生成量を増加して、つまり添加する塩素イオン含有化合物量を増加して生成する酸性水のpHを優れた殺菌能の強酸性水のpHとして一般に認識されている2.7以下まで低下させることが望ましい。

【0011】又生成する水素イオンは水を同伴しながら隔膜であるイオン交換膜内に電流分だけ陰極室側に移行し陰極上で還元され水素ガスが発生する。電流不足分は水が直接放電して OH^- を生成して陰極室で生成するアルカリイオン水のpHを増加させカチオンと共に水酸化物を生じさせる。カチオンがカルシウムやマグネシウム等の多価カチオンの場合にはpHにもよるが沈澱を生成せることがある。この沈澱は電極や電極物質上に付着して電極寿命を短縮することが多い。これを防止するためにはpHを該沈澱が生じない範囲、通常は10以下のアルカリ性に維持すればよいが、これを達成するためには例えば陰極室内に市水や純水等を供給しながら電解を行い電解液を希釈してこれによりpHを低下させれば良い。この他に電解装置に供給する電解液中に含まれる多価カチオンを前もって陽イオン交換樹脂カラム等を用いて除去しておけば良い。これらにより沈澱の生成が殆ど生じなくなり、従来沈澱除去のために行っていた洗浄や逆電流による沈澱溶解の作業が不要になる。

【0012】なおこの電解反応を陰極室に空気を供給しながら行うと、陰極反応を危険な水素を発生する反応から水素イオンを水に還元する反応に変更することができ、水素発生を防止するだけでなく電解電圧を約1V低減して電解効率を上昇させることができる。本発明の電解酸性水製造装置を構成する各部材としては次のような材料を使用できる。隔膜としては陽イオン交換能を有するイオン交換膜を使用し、特に電解液に対する耐性の観点からフッ素樹脂系イオン交換膜を使用することが好ましく、その交換基としてスルホン酸基やカルボン酸基を有するデュポン社製ナフィオン117や901等は入手し易

く本発明のイオン交換膜として使用できる。又イオン交換基としてカルボン酸基を有するイオン交換膜はアニオンの透過をより効果的に抑制できるためより好ましい。

【0013】ゼロギャップタイプとして構成する場合には陽極基体としては前述の棒状体等のうちパンチングブレート状あるいはエキスバンドメッシュ状等の望ましくはチタン等の弁金属から成る多孔性電極を使用し、この陽極をイオン交換膜の一方面に密着させる。この多孔性電極を使用すると該電極上に被覆された電極触媒とイオン交換膜との接触が良好に維持されかつ供給される電解液の電極触媒との接触及び生成ガスの電極面からの除去が円滑に行われる。このゼロギャップタイプの変形として前記陽極とイオン交換膜の間にシート状に形成した、多孔性の白金、イリジウム、金、ルテニウム等の貴金属又は貴金属酸化物単独、あるいは酸化鉛、酸化スズ、酸化マンガン等の金属酸化物単独又は両者の混合物から成る電極触媒層を位置させても良い。なお前記基体は電極液に対する耐食性を高めるために前もって下地処理を施して劣化を抑制することが好ましい。

【0014】又SPEタイプとして陽極を構成する場合には、これらの電極触媒をバインダーを使用してイオン交換膜表面に付着させて一体化し電極とする。陰極も前記陽極と同様にして構成すれば良く、材質は水素発生及びアルカリ性に対する耐性のある鉄、ステンレス、ニッケル等の $10\mu\text{m} \sim 1\text{cm}$ 程度の開孔を有し開孔率が30~90%である多孔性体を使用することが望ましい。陰極物質は特に限定されないが電圧を低下させるために白金等の金属を使用することが好ましい。

【0015】電解槽の室枠は陽極室側及び陰極室側とも

電解液の供給及び電解液及び生成ガスの取り出しのためのノズルを有し、かつ耐食性の点から陽極室側をチタン製、陰極室側をステンレスやアルミニウムで形成することが好ましいが、塩化ビニルやフッ素樹脂を使用することも可能である。該室枠、前記電極及びイオン交換膜をボルト・ナットを用いて $1 \sim 50\text{k g f/cm}^2$ 程度の圧力で締め付けて電解装置を構成することが望ましいが勿論他の組立法も使用できる。印加電流密度は所望する電解酸性水の酸化還元電位(O.R.P.)、pH、次亜塩素酸濃度に応じて広範囲で可変であるが、装置の軽便及び小型化のためには高電流密度が好ましい一方、使用する膜や電極の耐久性の面からは上限があり、一般に 300 A/dm^2 以下特に $1 \sim 100\text{ A/dm}^2$ であることが実用上望ましい。

【0016】図1は、本発明に係わる電解酸性水製造装置の一例を示す縦断面図である。1は、陽イオン交換膜

である隔膜2によりチタンで形成された陽極室3及び

ステンレスで形成された陰極室4に区画された電解酸性水

製造用電解槽であり、前記陽極室3側壁の下部には電解

液供給用ノズル5が又上部には電解酸性水取出ノズル6

が設置され、前記陰極室4側壁上部には水素ガス取出ノ

ズル7、下部には電解液取出ノズル8がそれぞれ設置されている。前記隔膜2の陽極室側及び陰極室側にはそれぞれシート状の陽極物質9及び陰極物質10が密着状態で形成され、両電極物質はそれぞれ多孔性陽極11及び陰極12により隔膜2方向に加圧され、隔膜2、電極物質9及び10及び両電極11及び12によりゼロギャップタイプの電極が構成されている。

【0017】この電解槽1の電解液供給ノズル5から食塩を溶解させた市水を供給しながら両極間に通電すると、陽極上で上記式(1)～(4)に従って酸素ガス、オゾンガス及び次亜塩素酸が生成しそれらは電解液に溶解して電解酸性水が製造される。この電解酸性水は取出ノズル6から電解槽1外に取り出され、所定の用途に使用される。一方陽極室内で生成した水素イオンは隔膜2を透過して陰極室4に達し、陰極上で還元されて水素ガスを発生するかあるいは供給されることのある酸素ガスと反応して水を生成する。陽極室内における電解酸性水製造の際に陽極物質9及び陽極11が隔膜2と密着しているため、隔膜と陽極間の電気抵抗が殆ど零であり消費される電力原単位を最小限に抑制して最大効率で所望の次亜塩素酸含有量の電解酸性水を得ることができる。

【0018】

【実施例】次に本発明に係わる電解酸性水製造の実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

【0019】

【実施例1】陽イオン交換膜としてナフィオン117（デュポン社製）を用い、陽極触媒として#200メッシュの白金網を、陽極基体としてチタンエキスバンドメッシュ（長径6mm、短径3.6mm、厚さ0.5mm）を用いた。一方陰極触媒及び基体としてニッケル多孔板（住友電工製セルメット）を用いた。各エレメントを積層した後、ボルト・ナットにより10kgf/cm²の圧力で締め付け電解槽を構成した。電解面積は15cm²であった。室温の水道水に1000ppmの食塩を添加した電解液を陽極室下部から30ミリリットル/分の割合で供給しながら30A/dm²の電流密度で電流を流し電解を行ったところ、電解電圧4.5V、次亜塩素酸生成効率5%、pH2.7、ORP1100mVの電解酸性水が得られた。これと同時に電流効率3%分のオゾンガスが生成した。

【0020】

【実施例2】電解液供給量を12、28及び30ミリリットル/分と変化させかつ添加食塩量を300及び1500ppmと変化させたこと以外は実施例1と同一条件で酸性水の電解製造を行い、その際の電流密度(A/dm²)と電解電圧(V)の関係を図2に示した。図2から食塩添加量を増加させると電解電圧が減少することが分かる。

【0021】

【実施例3】実施例2と同じ条件で酸性水製造を行い、その際の電流密度(A/dm²)と次亜塩素酸生成及び

オゾン生成の電流効率の合計(%)の関係を図3に示した。図3から食塩添加量を増加させると電流効率も上昇することが分かる。

【0022】

【実施例4】実施例2と同一条件で酸性水製造を行い、その際の電流密度(A/dm²)と電解酸性水取出ノズル付近での酸性水のpHの関係を図4に示した。図4から食塩添加量を増加しつつ電流密度を高くするとpHが2.7以下の強酸性水が製造されることが分かる。

【0023】

【実施例5】実施例2と同一条件で酸性水製造を行い、その際の電流密度(A/dm²)と得られた酸性水の酸化還元電位(mV)の関係を図5に示した。図5から食塩添加量を増加させると優れた殺菌能の指標である1100mVに達することが分かる。

【0024】

【比較例1】実施例1の陽極触媒である白金網と陽極基体であるエキスバンドメッシュを接着し、陽イオン交換膜から3mm離して固定したこと以外は実施例1と同一条件で酸性水の製造を行ったところ、電解電圧52V、次亜塩素酸生成効率3%、pH3.5、ORP900mVの電解酸性水が得られた。これらの値は実施例1より劣り、特に電解電圧の増加が著しく経済的な運転が行われなかったことを示している。

【0025】

【発明の効果】本発明は、イオン交換膜を隔膜としその両面に陽極及び陰極を密着させ、陽極室側に10～10000ppmの塩素イオンを含有する電解液を供給しながら電解し陽極室で酸性水を得ることを特徴とする電解酸性水の製造方法である。陽極及び陰極を隔膜に密着させたゼロギャップ又はSPEタイプの電極構造を採用しているため、低電力原単位で酸性水を電解製造することができる。又電解装置に供給する電解液に塩素イオン含有化合物を添加すると生成する酸性水中の次亜塩素酸濃度が上昇しつつありpHが低下して更に殺菌能に優れた電解酸性水を製造することができる。

【0026】この運転中に陽極液中に含まれることのあるナトリウムイオンやカリウムイオンが隔膜を通して陰極室に透過して強アルカリ性である陰極液と接触して金属水酸化物を生成し陰極表面や隔膜表面に沈殿を生じさせことがある。これを防止するには陽極室へ供給される電解液のイオン交換等により前記ナトリウムイオン等を前もって除去すれば良いが、操作が煩雑でありコストも高くなるため、陰極室に市水等の水を供給して陰極液を希釈し、該陰極液のpHを水酸化物の沈殿が生じにくい弱アルカリ性に維持しながら運転を行うことが望ましい。

【0027】又前述の通り隔膜と陽極及び陰極を密着させたゼロギャップ又はSPEタイプの電極構造を有する電解装置を使用して酸性水を製造すると、同様に低電力

原単位で酸性水を電解製造することができ、経済的な運転が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる電解酸性水製造装置の一例を示す概略縦断正面図。

【図2】実施例2における電流密度と電解電圧の関係を示すグラフ。

【図3】実施例3における電流密度と次亜塩素酸生成及びオゾン生成の電流効率の合計関係を示すグラフ。

【図4】実施例4における電流密度と取出ノズル付近で*10

8

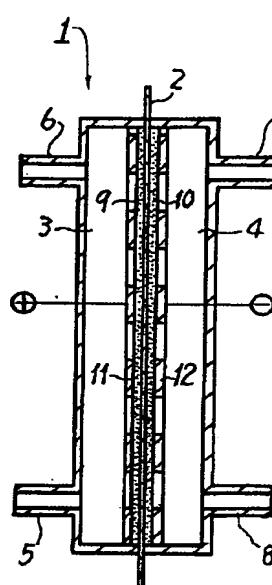
*の酸性水のpHの関係を示すグラフ。

【図5】実施例5における電流密度と酸性水の酸化還元電位の関係を示すグラフ。

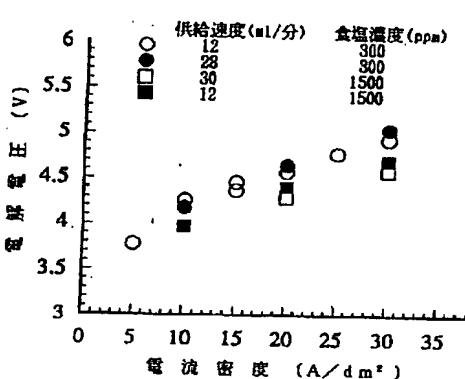
【符号の説明】

1 … 電解酸性水製造用電解槽 2 … 隔膜 3 … 陽極室 4 … 陰極室 5 … 電解液供給用ノズル 6 … 電解酸性水取出ノズル 7 … 水素ガス取出ノズル 8 … 電解液取出ノズル 9 … 陽極物質 10 … 陰極物質 11 … 陽極 12 … 陰極

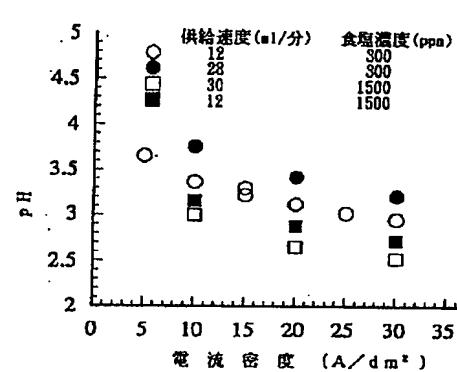
【図1】



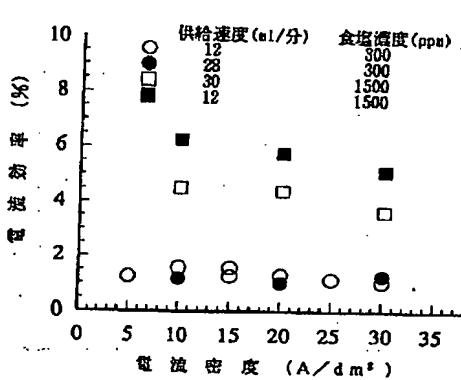
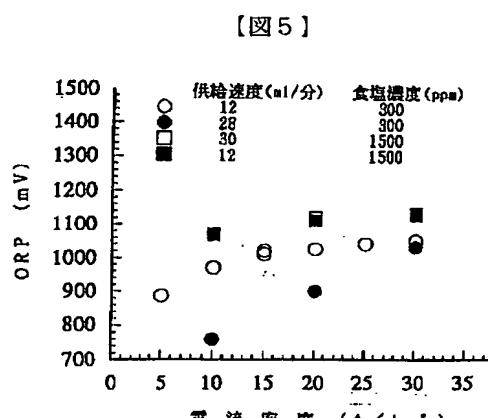
【図2】



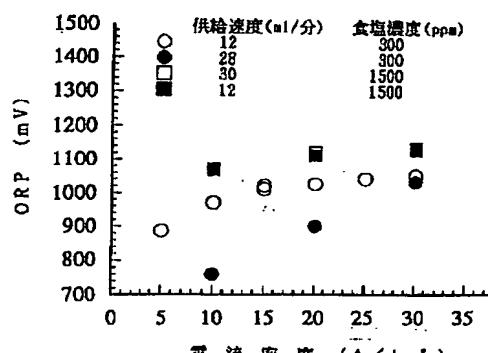
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/50	M			
	R			
	5 4 0 B			
	5 6 0 F			

()